

## Role of molecular oxygen in photochemical and electrochemical oxidation of olefins

著者	Tsuchiya Masahiro
内容記述	Thesis--University of Tsukuba, D.Sc.(A), no. 498, 1988. 2. 29
発行年	1988
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/5169">http://hdl.handle.net/2241/5169</a>

氏 名 (本 籍) <sup>つち</sup> 土 <sup>や</sup> 屋 <sup>まさ</sup> 雅 <sup>ひろ</sup> 大 (東京都)

学 位 の 種 類 理 学 博 士

学 位 記 番 号 博 甲 第 498 号

学 位 授 与 年 月 日 昭和63年 2 月29日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第 5 条第 1 項該当

審 査 研 究 科 化学研究科

学 位 論 文 題 目 Role of Molecular Oxygen in Photochemical and Electrochemical Oxidation of Olefins  
(オレフィンの光化学的及び電気化学的酸化反応における酸素の役割)

主 査 筑波大学教授 理学博士 徳 丸 克 己

副 査 筑波大学教授 理学博士 安 藤 亘

副 査 筑波大学教授 理学博士 柿 沢 寛

副 査 筑波大学教授 理学博士 菊 地 修

副 査 筑波大学助教授 理学博士 桜 木 宏 親

## 論 文 の 要 旨

本論文は5章より成り、オレフィンおよびそれから生ずる活性化学種と酸素との作用について述べたものである。

第1章で当該問題についての一般的見解を述べたのち、第2章では有機化合物と分子状酸素との間での電荷移動接触対の生成とその挙動について述べている。すなわち、2, 3-ジメチル-2-ブテンと分子状酸素との接触電荷移動対を選択的に光励起すると、相当するエポキシドとヒドロペルオキシドが生成した。これらの化合物の生成は接触電荷移動対の励起によりオレフィンのラジカルカチオンや一重項酸素の生成する可能性を示す。

このようなオレフィンの酸素化において関与するそのラジカルカチオンの挙動を明らかにするため、第3章ではオレフィンの電気化学的酸化における酸素の効果について研究した。2, 3-ジメチル-2-ブテンのサイクリックボルタムメトリーにおいてアノード酸化に際して観察される電流密度は、興味深いことに、酸素の存在下ではほぼ半減することを認めた。また、このオレフィンの陽極酸化において、脱酸素下では1モルのオレフィンの消費に対して1Fの電気量を必要としたが、酸素下では約0.5Fの電気量で反応が進行し、アセトンが生成した。これらの事実は、このオレフィンのラジカルカチオンが分子状酸素と反応することを示すものである。

さらに、オレフィンの酸素化においてそのラジカルカチオンの挙動を研究するため、電子受容性

の増感剤を用いて酸素下で 2, 3-ジメチル-2-ブテンの光照射を行い、その結果を第 4 章で述べた。増感剤としてその還元電位が酸素よりも正のため、その還元体から酸素への電子移動が起こりにくい 2, 4, 7-トリニトロフルオレノン (TNF) や 2, 4, 6-トリフェニルピリリウムテトラフルオロボラート (TPPY<sup>+</sup>) を用いたときに、このオレフィンの電解酸素化と同じくアセトンを生じた。このことは、このような光増感反応においてもオレフィンから生成したラジカルカチオンが酸素と反応することを示すものである。

このようなオレフィンのラジカルカチオンと酸素との反応の速度をレーザーフラッシュフォトリシス法により測定することを試み、その結果を第 5 章に述べた。trans-スチルベンの溶液に 9-シアノアントラセンを増感剤として加え、後者をレーザー光励起すると、trans-スチルベンのラジカルカチオンの生成が認められ、酸素の添加によりその吸収の減少速度が増加することから、このラジカルカチオンと酸素との反応速度定数を約  $10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と決定した。このことは、この反応条件下で、オレフィンのラジカルカチオンが分子状酸素と反応する過程が他の過程と競争して充分おこることを示す。

## 審 査 の 要 旨

多くの有機化合物は光の照射下酸素存在下で容易に酸化されることが知られている。本研究の結果は、この酸素化反応の過程で、今まで余り着目されてなかった基質のオレフィンのラジカルカチオンと分子状酸素との反応についてはじめて定量的な研究を行ったものである。この成果は、今後有機化合物の酸素化の研究において一つの考え方を提供するものである。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。